



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 22 913 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**F 01 N 3/10**  
F 01 N 3/18  
B 01 D 53/34  
B 32 B 15/01

②1 Aktenzeichen: 195 22 913.4  
②2 Anmeldetag: 23. 6. 95  
④3 Offenlegungstag: 4. 1. 98

DE 195 22 913 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

24.06.94 JP P 6-142953

⑦1 Anmelder:

Toyota Jidosha K.K., Toyota, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

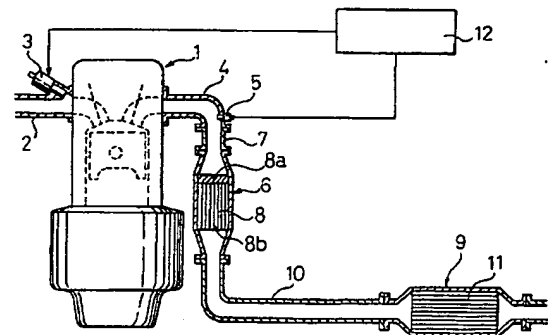
⑦2 Erfinder:

Takada, Toshihiro, Susono, Shizuoka, JP; Hirayama, Hiroshi, Okazaki, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Abgasemissionssteuervorrichtung für einen Verbrennungsmotor

⑤7 Ein auf dem Katalysatorträger getragener Katalysator (8) zur Steuerung der Abgasemission ist in der Abgasleitung (7) eines Verbrennungsmotors (1) vorgesehen, wobei der Katalysator (8) mit einem ersten Katalysatorabschnitt (8a) aufgebaut ist, der den Einstromabschnitt des Katalysators (8) einnimmt, und einem nach dem ersten Katalysatorabschnitt vorgesehenen zweiten Katalysatorabschnitt (8) aufgebaut ist, der den Ausstromabschnitt des Katalysators (8) einnimmt, wobei der erste Katalysatorabschnitt (8a) Palladium enthält und der zweite Katalysatorabschnitt (8b) Platin und Rhodium enthält und zumindest der erste Katalysatorabschnitt (8a) kein Zerkium enthält. Ein stromabwärtiger Katalysator (11) mit einem Dreiwegekatalysator mit Zerkium ist zusätzlich stromabwärts von dem Katalysator (8) zur Steuerung der Abgasemission vorgesehen. Durch Strukturierung des Katalysators (8) für die Steuerung der Abgasemission nach Vorbeschreibung wird die Abnutzung von auf dem Katalysatorträger getragenen Platin und Palladium verhindert und die Effizienz der Abgasemissionssteuerung signifikant gesteigert.



DE 195 22 913 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 061/854

14/30

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren und insbesondere ab, eine Vorrichtung zur Steuerung der Abgasemission von Verbrennungsmotoren, wie etwa Fahrzeugmotoren. Die Verbrennungsmotoren werden hierbei auch kurz als "Motoren" bezeichnet.

Herkömmlicherweise sind verschiedene Katalysatoren oder Katalysatorwerkstoffe für die Steuerung einer Abgasemission von Verbrennungsmotoren verwendet worden. Beispielsweise ist für Abgasemissionssteuervorrichtungen weitgehend ein Dreiwegekatalysator verwendet worden, und zwar wegen der Fähigkeit, drei im Abgas enthaltene gefährliche Komponenten gleichzeitig zu entfernen, nämlich Kohlenmonoxid (CO), Nitrogenoxide (NO<sub>x</sub>) und Kohlenwasserstoff (HC). Jedoch weist der Dreiwegekatalysator generell einen schlechten Wärmewiderstand auf und ist dieser üblicherweise an einer Stelle vorgesehen, an der die Hitze keine Probleme bereitet, nämlich beispielsweise in der von dem Abgasauslaß des Motors entfernten Abgasleitung, d. h. am Mittelabschnitt der Abgasleitung. Durch die Strukturierung des Abgassystems nach Vorbeschreibung strömt Abgas bei geringer Temperatur durch den Dreiwegekatalysator. Diese Bauart hat den Nachteil, daß durch Vorsehen des Dreiwegekatalysators an einer vom Motorauslaß entfernten Stelle die Zeit von der Zündung des Motors bis zur Aktivierung des Katalysators verlängert wird und die Vorrichtung während dieser Zeit das Abgas nicht reinigt. Um dieses Problem zu lösen, ist eine Kombination des Dreiwegekatalysators mit weiteren Katalysatoren, wie etwa einem Oxidationskatalysator, in einer Abgasleitung geschaffen worden.

Beispielsweise ist in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 4-287820 eine Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren gezeigt. Bei dieser Abgasemissionssteuervorrichtung ist ein Palladium enthaltender Katalysator, der einen herausragenden Wärmewiderstand und herausragende Oxidationsfähigkeit hat, zusätzlich zu einem Platinkatalysator in der Nähe des Abgasauslasses des Motors vorgesehen, wobei in der Abgasleitung stromabwärts von dem Oxidationskatalysator ein Dreiwegekatalysator vorgesehen ist. Durch Anwendung der Kombination eines Oxidationskatalysators mit einem Dreiwegekatalysator kann der Oxidationskatalysator durch im Verbrennungsmotor erzeugtes Hochtemperaturabgas unmittelbar nach der Zündung des Motors aktiviert werden, wobei die Aktivierung zur sofortigen Oxidation von HC führt, um Wärme zu erzeugen. Anschließend begünstigt die Wärme aufgrund der Oxidationsreaktion die frühe Aktivierung des Dreiwegekatalysators. Im Falle dieses Verbrennungsmotors wird HC mittels des Oxidationskatalysators entfernt, wobei CO und NO<sub>x</sub> mittels des Dreiwegekatalysators entfernt werden.

In der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 62-136245 ist eine weitere Katalysatorvorrichtung zur Steuerung von Abgasemission gezeigt. Bei dieser Katalysatorvorrichtung ist ein stromaufwärtiger Katalysator (erster Katalysator) in der Nähe des Abgaskrümmers vorgesehen und stromabwärts vom ersten Katalysator in der Abgasleitung ein stromabwärtiger Katalysator (zweiter Katalysator) vorgesehen. Da es schwierig ist, ausreichend CO und NO<sub>x</sub> unter Verwendung von lediglich einem Dreiwegekatalysator zu entfernen, besteht die Katalysatorvorrichtung aus einer Kombination von ersten und zweiten Katalysato-

ren, wobei im ersten Katalysator Platin und Rhodium — beide mit einer Oxidations-Reduktions-Funktion, nämlich einer Dreiwegefunktion — zusätzlich zum eine Oxidationsfunktion aufweisenden Palladium auf einem Katalysatorträger vorgesehen sind.

In der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 4-118053 ist ein Katalysator zur Steuerung von Abgasemissionen von Motoren gezeigt. In diesem Katalysatorsystem sind in einer Abgasleitung des Motors vier Katalysatoren in Reihe vorgesehen, wobei die mittleren beiden Katalysatoren Platin und Rhodium enthaltende Dreiwegekatalysatoren sind, wobei eine hohe Palladium-Konzentration am Einströmen jedes Katalysators vorgesehen ist. Bei diesem Katalysatorsystem läuft am Einströmen jedes Katalysators aufgrund des Palladiums eine Oxidationsreaktion von HC und CO im Abgas, um Reaktionswärme zu erzeugen. Die Reaktionswärme erlaubt den weiteren Katalysatoren, sofort aktiviert zu werden.

Die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 62-68543 zeigt einen monolithischen Katalysator zur Steuerung von Abgasemissionen, und zwar mit der ersten Aluminiumoxidschicht, die Palladium und Neodymium enthält, und der zweiten Aluminiumoxidschicht, die aus Platin und Rhodium zumindest Rhodium enthält, und aus Lanthan und Zerkium zumindest eine Komponente enthält. Der monolithische Katalysator besteht aus zwei Katalysatorgruppen, wobei das Problem der negativen Interaktion zwischen Katalysatormetallen durch Separieren der Katalysatormetalle in zwei Gruppen gelöst ist, womit die katalytische Aktivität jedes Katalysatormetalls hoch gehalten ist.

Die US-Patentbeschreibung Nr. 5,106,588 zeigt einen monolithischen Katalysator zur Steuerung von Abgasemissionen. Der monolithische Katalysator hat eine Struktur mit zumindest zwei Katalysatorblöcken, d. h. ein Katalysatorblock mit hoher Palladiumkonzentration ist stromaufwärts vorgesehen und ein Katalysatorblock mit Platin und Rhodium ist stromabwärts vorgesehen. Insbesondere wenn der Katalysator für das Abgasemissionssystem eines Verbrennungsmotors verwendet wird, welcher Alkohole, wie etwa Methanol, verwendet, verringert der Katalysator das im Abgas enthaltene Aldehyd beträchtlich.

In der US-Patentbeschreibung Nr. 4,448,756 ist ein Verfahren zur Behandlung von mittels eines Verbrennungsmotors erzeugtem Abgas gezeigt, in welchem das Abgas sukzessiv behandelt wird, und zwar dadurch, daß es durch einen ersten Katalysator, der fein verteiltes Palladium enthält, geleitet wird und anschließend durch einen zweiten Katalysator geleitet wird, der Platin und Rhodium (Dreiwegekatalysator) enthält. Der Wärmeschaden des Dreiwegekatalysators wird durch dieses Verfahren verhindert, da das Abgas vor der Behandlung mit dem Dreiwegekatalysator mit Palladium behandelt wird.

Jedoch bleiben bei diesen herkömmlichen Katalysatoren einige Probleme unbewältigt. Beispielsweise zeigt die vorhergehend erwähnte japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 62-136 245 ein Katalysatorsystem, bei welchem ein zusätzlich zum, die Oxidation beschleunigenden Palladium Platin und Rhodium enthaltender Oxidationskatalysator, welcher insbesondere hinsichtlich des NO<sub>x</sub> eine starke Reduktionsfähigkeit aufweist, stromaufwärts von einem Dreiwegekatalysator vorgesehen ist, weil lediglich ein stromabwärts vorgesehener Dreiwegekatalysator nicht ausreicht, um NO<sub>x</sub> ausreichend zu entfernen. Jedoch kann die katalyti-

sche Abnutzung von Platin aufgrund der homogenen Verteilung von Palladium, Platin und Rhodium in dem Katalysator nicht vermieden werden.

Der stromaufwärtige Katalysator ist einem Hochtemperaturabgas ausgesetzt, da der Katalysator in der Nähe des Auslasses eines Abgaskrümmers vorgesehen ist. Das Luft-Kraftstoff-Verhältnis schwankt aufgrund des Dreiwegkatalysators zwischen mager und fett, so daß sich ergebende durch den stromaufwärtigen Katalysator fließende Abgas eine übermäßige Sauerstoffmenge aufweisen kann. In der Hochtemperaturatmosphäre mit übermäßig viel Sauerstoff reagiert Pt zu  $PtO_2$  (Platinoxid), wobei die  $PtO_2$ -Partikel anschließend miteinander koagulieren, so daß die Korngröße steigt und große Partikel gebildet werden. Der Oberflächenbereich wird verringert, wobei die katalytische Funktion aufgrund des Wachstums von Pt-Partikel verringert wird. Der Einschluß von Platin in einem stromaufwärtigen Katalysator ergibt eine Abnutzung der katalytischen Fähigkeit des Platins und folglich eine Abnutzung der Oxidations-/Reduktionsfähigkeit von Platin, wobei das Rhodium reduziert wird.

Eine in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 4-287 820 gezeigte Abgasemissionssteuervorrichtung zeigt auch das Problem der Platinabnutzung. Im Falle dieser Abgasemissionssteuervorrichtung ist ein stromaufwärts von der Vorrichtung vorgesehener Oxidationskatalysator einer Hochtemperaturatmosphäre ausgesetzt, wodurch in dem Oxidationskatalysator strömendes Abgas eine übermäßige Sauerstoffmenge enthalten kann, so daß folglich das Platin abgenutzt werden kann.

Im Falle des in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 4-118053 gezeigten Katalysators für die Steuerung von Abgasemission ist Palladium an dem Einstromendabschnitt des Katalysators konzentriert und Platin über den gesamten Katalysator hinweg verteilt. Wenn mittels eines Motors erzeugtes Abgas in den Katalysator strömt, wird Sauerstoff im Abgas durch Oxidation mit Palladium verbraucht, wobei folglich das durch den stromabwärtigen Abschnitt des Katalysators strömende Abgas weniger Sauerstoff als das durch den Einstromendabschnitt strömende Abgas enthält. Die Sauerstoffkonzentration ist nicht ausreichend, um die vorhergehend erwähnte Oxidationsreaktion von Platin zu bewirken, das in dem stromabwärtigen Abschnitt des Katalysators verteilt ist, so daß die Abnutzung von Platin verhindert ist. Jedoch kann die Abnutzung des im Einstromendabschnitt des Katalysators enthaltenen Platins nicht verhindert werden, da ausreichend Sauerstoff vorhanden ist.

Zusätzlich zu dem vorhergehenden Nachteil wird nicht nur Platin, sondern auch Palladium im vorbeschriebenen Motor abgenutzt. Palladium Pd reagiert in einer Atmosphäre mit übermäßig viel Sauerstoff zu stabilem Palladiumoxid  $PdO$  und wird im Gegensatz zu Platin in einer Atmosphäre mit weniger Sauerstoff zu unstabilem metallischen Palladium Pd reduziert. Wenn die Sauerstoffkonzentration im Abgas übermäßig wird, reagiert Palladium in jedem Fall zu Palladiumoxid und wächst das Palladium nicht zu größeren Partikeln an. Wenn jedoch Palladium fortlaufend in einer Abgasatmosphäre mit wenig Sauerstoff ausgesetzt ist, koagulierte metallisches Palladium, um Partikelwachstum zu bewirken und wird Palladium folglich abgenutzt.

Bei einem solchen Motor ist auf dem Katalysatorträger in dem Einstromendabschnitt des Katalysators, zusätzlich zu Platin und Rhodium, Zerium vorgesehen.

Zerium weist eine sogenannte "Sauerstoffspeicherfunktion" auf, d. h. Zerium absorbiert Sauerstoff vom Abgas, um  $NO_x$  zu entfernen, sofern das Luft-Kraftstoff-Verhältnis mager ist, und desorbiert Sauerstoff, um unverbranntes HC und CO zu entfernen, sofern das Luft-Kraftstoff-Verhältnis fett ist. Daher bewirkt die Gegenwart von Zerium im Katalysator einen fortlaufenden Sauerstoffmangel. Dabei wachsen die Palladiumpartikel an, wodurch die katalytische Fähigkeit abgenutzt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte Abgasmissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren zu schaffen, die keine der vorhergehend beschriebenen Nachteile aufweisen, d. h., daß Platin und Palladium, die als katalytische Metalle verwendet werden, in der Vorrichtung nicht abgenutzt werden.

Darüberhinaus soll die folgende Erfindung eine verbesserte Abgasemissionssteuervorrichtung schaffen, die in der katalytischen Aktivität und der Abgasemissionssteuerleistung herausragend ist und welche gleichzeitig gefährliche Abgaskomponenten entfernen kann, nämlich Kohlenmonoxid (CO), Nitrogenoxide ( $NO_x$ ) und Kohlenwasserstoff (HC).

Weitere Zielsetzungen dieser Erfindung sind unter Bezugnahme auf die ausführliche Beschreibung der Erfindung leichter verständlich.

Erfindungsgemäß ist eine Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren geschaffen, die für Verbrennungsmotoren verwendet wird, die derart strukturiert sind, daß das Luft-Kraftstoff-Verhältnis etwa bei einem theoretischen Wert gehalten wird, und zwar unter Verwendung eines Ausgabesignals von einem in der Abgasleitung vorgesehenen Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor, wobei ein auf einem Katalysatorträger getragener Katalysator zur Steuerung der Abgasemission in der Abgasleitung vorgesehen ist, wobei der Katalysator aus zwei Abschnitten aufgebaut ist, und zwar mit einem ersten Katalysatorabschnitt, der den Abgas-Einstromabschnitt des Katalysators einnimmt, und einem nach dem ersten Katalysatorabschnitt vorgesehenen zweiten Katalysatorabschnitt, der den Abgas-ausströmabschnitt des Katalysators einnimmt, wobei der erste Katalysatorabschnitt Palladium enthält und der zweite Katalysatorabschnitt Platin und Rhodium enthält, wobei zumindest der erste Katalysatorabschnitt kein Zerium enthält. Der Katalysator für eine mittels der ersten und zweiten Katalysatorabschnitte aufgebaute Abgasemissionssteuervorrichtung ist als erster Oxidationskatalysator bezeichnet, um den Katalysator vom ausführlich vorbeschriebenen Dreiwegkatalysator zu unterscheiden, der Zerium enthält.

In der Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung ist im ersten Katalysatorabschnitt kein Zerium enthalten und kann Zerium auch im zweiten Katalysatorabschnitt nicht enthalten sein; d. h., daß kein Einschluß von Zerium in den ersten oder zweiten Katalysatorabschnitt für den Oxidationskatalysator am besten ist.

Im ersten Katalysatorabschnitt des ersten Oxidationskatalysators ist es am besten, daß 1,0 g oder mehr Palladium auf dem Katalysatorträger pro Liter Verdrängung des Motors getragen wird.

Für die Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung ist es überdies vorzuziehen, daß ein Dreiwegkatalysator zur Steuerung der Abgasemission (nachstehend als zweiter Dreiwegkatalysator bezeichnet), der auf einen Katalysatorträger getragenes Zerium enthält, stromabwärts vom ersten Oxidationskatalysator zusätzlich zum ersten Oxidationskatalysator vorge-

sehen ist.

Obwohl der in der Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung verwendete zweite Dreiwegkatalysator mit dem ersten Oxidationskatalysator auf verschiedene Weisen kombiniert werden kann, ist es vorzuziehen, daß beide Katalysatoren voneinander getrennt in der Abgasleitung vorgesehen sind.

Obwohl der zweite Dreiwegkatalysator aus verschiedenen katalytischen Metallen zusammengesetzt sein kann, ist es vorzuziehen, daß der Katalysatorträger Platin, Rhodium und Zerium trägt.

Für die Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung ist es am besten, daß der erste Oxidationskatalysator in der Nähe des Auslasses des Abgaskrümmers des Verbrennungsmotors vorgesehen ist und der zweite Dreiwegkatalysator unter dem Boden der Karosserie des mit dem Verbrennungsmotor ausgerüsteten Fahrzeugs vorgesehen ist. Der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor ist vorzugsweise stromaufwärts von dem ersten Oxidationskatalysator in der Abgasleitung von dem Verbrennungsmotor vorgesehen.

In der Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung wird hauptsächlich Kohlenwasserstoff (HC) oxidiert, und zwar mittels auf dem Katalysatorträger getragenen Palladium in dem Einstromabschnitt des ersten Oxidationskatalysators (erster Katalysatorabschnitt). Kein Einschluß von Zerium auf den Katalysatorträger des ersten Katalysatorabschnittes ergibt eine alternierende, übermäßige Sauerstoffkonzentration in dem im Katalysatorabschnitt strömenden Abgas, wodurch das Palladium nicht abgenutzt wird. Es ist weder Platin noch Rhodium auf dem Katalysatorträger im ersten Katalysatorabschnitt vorhanden, so daß bezüglich der Platinabnutzung kein Problem besteht, und zwar ungeachtet einer schwankenden übermäßigen Sauerstoffkonzentration im, im ersten Katalysatorabschnitt strömenden Abgas. Übermäßiger Sauerstoff im Abgas wird durch eine Oxidationsreaktion mittels Palladium verbraucht, wodurch lediglich eine reduzierte Sauerstoffmenge im Abgas enthalten ist, wenn das Abgas in den verbleibenden Abschnitt des Katalysators (zweiter Katalysatorabschnitt) stromabwärts von dem ersten Katalysatorabschnitt eintritt. Die reduzierte Sauerstoffkonzentration führt nicht zur Abnutzung des Platins, das in diesem Katalysatorabschnitt enthalten ist.

Für die Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung ist durch das Zerium in dem zweiten Dreiwegkatalysator stromabwärts von dem ersten Oxidationskatalysator die Oxidations-/Reduktionsfähigkeit der Vorrichtung der Erfindung zusätzlich gesteigert.

Daher ist erfindungsgemäß unverbranntes HC, CO und NO<sub>x</sub> im Abgas entfernbar, während die Abnutzung des auf dem Katalysatorträger getragenen Platins und des Palladiums verhindert ist.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm eines bevorzugten Ausführungsbeispiels der Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 ein Diagramm eines weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Abgasemissionssteuervorrichtung;

Fig. 3 ein Diagramm eines weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Abgasemissionssteuervorrichtung;

Fig. 4 eine allgemeine Ansicht eines Verbrennungsmotors mit der erfindungsgemäßen Abgasemissionssteuervorrichtung;

Fig. 5 einen Graphen, der die Beziehung zwischen der Menge des Palladiumanteils Q im Katalysatorträger und der Temperatur des Katalysators beschreibt, sofern die Entfernung des unverbrannten Kohlenwasserstoffes (HC) 50% erreicht;

Fig. 6 zeigt eine allgemeine Ansicht eines anderen Ausführungsbeispiels eines Verbrennungsmotors mit der Abgasemissionssteuervorrichtung gemäß der Erfindung.

Fig. 1 zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Abgasemissionssteuervorrichtung für erfindungsgemäße Verbrennungsmotoren. Die Abgasemissionssteuervorrichtung ist vorzugsweise in Form eines katalytischen Wandlers 6 vorgesehen und in Abgasleitungen vorgesehen, die sich von Abgaskrümmern eines Verbrennungsmotors erstrecken, wie in der Figur gezeigt und wie es aus der Stand der Technik üblich ist (die Pfeile der Figur zeigen die Strömungsrichtung des Abgases). Der in der Figur gezeigte katalytische Wandler 6 kann in dem Abgaskrümmern des Verbrennungsmotors oder, falls nötig, in der Nähe davon vorgesehen sein. Der Katalysator 8 zur Steuerung der Abgasemission des katalytischen Wandlers 6 hat Katalysatorkomponenten aus Edelmetallpartikeln, die auf einem Katalysatorträger getragen werden, und ist vorzugsweise ein monolithischer Katalysator (oder ein Wabenstruktur-Katalysator). Sofern die Katalyse vergleichbar ist, können herkömmliche Pellet-Katalysatoren verwendet werden. Die monolithische Struktur der erfindungsgemäßen Abgasemissionssteuervorrichtung ist gemäß der im Stand der Technik generell angewendeten Arbeitsverfahren ausgebildet. Beispielsweise wird ein monolithischer Träger mit vielen Durchgangslöchern in Strömungsrichtung des Abgases unter Verwendung eines Keramikwerkstoffes hergestellt, beispielsweise kordieritisches Keramik, das einen herausragenden Wärmewiderstand aufweist und eine verringerte Wärmeexpansion hat, oder unter Verwendung von metallischen Werkstoffen, wie etwa rostfreiem Stahl, wobei auf der Oberfläche des Trägers eine Katalysatorbeschichtung aufgetragen ist. Der Katalysatorbelag wird auch als Waschschicht oder Spülschicht bezeichnet, wobei der Belag üblicherweise eine Schichtdicke von 0,01 bis 0,5 mm aufweist, vorzugsweise etwa 0,05 mm, eine spezifische Oberfläche von etwa 50 bis 200 m<sup>2</sup>/g und feine Poren mit einem Durchmesser von etwa 10 nm oder weniger aufweist. Die Katalysatorschicht ist vorzugsweise beispielsweise durch homogenes Dispergieren feiner Partikel einer Edelmetallkatalysatorkomponente auf der Oberfläche eines porösen Materials ausgebildet, wie etwa aktiviertes Aluminiumoxid. Obwohl die Größe der auf der Katalysatorschicht zu dispergierenden feinen Edelmetallpartikel in einem großen Bereich auf unterschiedliche Weise ausgewählt wird, und zwar abhängig von verschiedenen Faktoren, wie etwa der erwünschten Katalyse und der Struktur des Katalysatorträgers, liegt die Größe üblicherweise bei 0,1 bis 10 nm und vorzugsweise bei 1 nm.

Der erfindungsgemäße Katalysator 8 zur Steuerung von Abgasemissionen besteht aus einem ersten Katalysatorabschnitt 8a, der den Einstromabschnitt des Katalysators einnimmt, und einem zweiten Katalysatorabschnitt 8b, der den Einstromabschnitt des Katalysators nach dem ersten Katalysatorabschnitt 8a einnimmt, und zwar wie in der Figur gezeigt. Bei dem Katalysator 8 der vorliegenden Erfindung ist eine Katalysatorzone in Vorder- und Hinterabschnitten in Strömungsrichtung des Abgases aufgeteilt, um die katalytische Funktion zu separieren, wodurch die Aufgabe der Erfindung gelöst ist.

Insbesondere hat der Katalysator 8 der Erfindung einen ersten Katalysatorabschnitt 8a mit Palladium und ohne Zerium und einen zweiten Katalysatorabschnitt 8b mit Platin und Rhodium. Zerium kann, falls nötig, in dem zweiten Katalysatorabschnitt 8b enthalten sein. Für den Katalysator 8 der Erfindung können, außer den vorhergehend beschriebenen, andere feine Edelmetallpartikel enthalten sein, und zwar zusätzlich, wie im Stand der Technik üblich, sofern ein wünschenswerter Zusatz-  
effekt durch die Zugabe erhalten werden kann und ohne einen negativen Effekt der Katalyse.

Für den Katalysator 8 der Erfindung ist die Gegenwart des ersten Katalysatorabschnittes 8a und der Einschluß des Palladiums in dem Abschnitt sehr wichtig. Der Anteil des ersten Katalysatorabschnittes 8a im ersten Oxidationskatalysator 8 kann in Abhängigkeit von der Struktur des Katalysators 8 und weiteren verschiedenen Faktoren variiert werden, jedoch ist generell ein geringer Abschnitt der gesamten Katalysatorzone ausreichend. Der bevorzugte Anteil beträgt etwa 10 bis 35% der gesamten Katalysatorzone an der Einstromseite. Die auf dem Katalysatorträger des ersten Katalysatorabschnittes 8a zu tragende Palladiummenge ist vorzugsweise 1,0 g oder mehr pro einem Liter Verdrängung für einen Einzylindermotor, um eine maximale Wirkung des Palladiumzusatzes zu zeigen.

Die Fig. 2 zeigt ein weiteres bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Abgasemissionssteuervorrichtung der Erfindung ist vorzugsweise durch Kombinieren des katalytischen Wandlers 6 (der erste Oxidationskatalysator 8) aufgebaut, der unter Bezugnahme auf Fig. 1 vorhergehend beschrieben worden ist, und zwar mit einem katalytischen Wandler 9 mit einem Dreiwegekatalysator 11 zur Steuerung der Abgasemission (der zweite Dreiwegekatalysator), der auf einem Katalysatorträger getragenes Zerium enthält, wobei der katalytische Wandler 9 stromabwärts vorgesehen ist. Der zweite Dreiwegekatalysator 11 ist auf gleiche Weise wie der vorherbeschriebene Oxidationskatalysator 8 strukturiert. Daher ist der zweite Dreiwegekatalysator vorzugsweise von monolithischer Machart. Edelmetalle, die auf der Katalysatorschicht zu dispergieren sind, sind als Hauptkomponente Zerium und vorzugsweise Platin und Rhodium. Der Katalysator 11 kann feine Partikel weiterer Edelmetalle, wie im Katalysator 8 enthalten.

Bei der erfinderischen Ausführung sind der erste stromaufwärtige Katalysator 8 und der zweite stromabwärtige Katalysator 11 vorzugsweise in Reihe verbunden und gemäß Fig. 2 jedoch durch die Abgasleitung separiert. Wenn jedoch die Zwischenabgasleitung wegen einer vorteilhaften Struktur des Verbrennungsmotors beseitigbar ist, können sowohl der erste Oxidationskatalysator als auch der zweite Dreiwegekatalysator zusammen in einem einzelnen katalytischen Wandler enthalten sein. Im in Fig. 2 gezeigten Beispiel ist ein System mit einem Krümmer von einem Verbrennungsmotor (nicht gezeigt) und demgemäß eine Abgasleitung gezeigt. Jedoch können im Falle, daß das System zwei Verbrennungsmotoren und eine Abgasemissionssteuervorrichtung aufweist, zwei Abgasleitungen vor dem ersten Oxidationskatalysator 8 kombiniert werden. Alternativ kann vorzugsweise ein erster Oxidationskatalysator 8 für jeden Verbrennungsmotor vorgesehen werden. Jedoch kann lediglich ein zweiter Dreiwegekatalysator 11 gemeinsam nach den ersten Oxidationskatalysatoren 8 verwendet werden, wie in der Fig. 3 gezeigt.

Die Abgasemissionssteuervorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist gemäß herkömmlicher im Stand der Technik generell verwendeter Arbeitsweisen herstellbar. Daher wird eine ausführliche Beschreibung der Herstellung des Katalysatorträgers, die Ablagerung der Katalysatorkomponente und die Erzeugung des katalytischen Wandlers in dieser Patentbeschreibung weggelassen. Einzelheiten sind beispielsweise in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 62-68543 und 62-136245 beschrieben, auf die vorhergehend verwiesen worden ist.

Bezogen auf Fig. 4 ist mit 1 der Körper eines Verbrennungsmotors, mit 2 eine Einlaßkrümmer-Abzweigung, mit 3 ein an jeder Einlaßkrümmer-Abzweigung 2 angebrachtes Kraftstoffeinspritzventil, mit 4 ein Abgaskrümmer, mit 5 ein in einer Verbindungszone des Abgaskrümmers 4 vorgesehener Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor, und mit 6 ein stromaufwärtiger katalytischer Wandler bezeichnet, der über eine kurze Abgasleitung 7 beabstandet mit dem Auslaß des Abgaskrümmers 4 verbunden ist, und einen stromaufwärtigen Katalysator 8 enthält. Mit 9 ist ein stromabwärtiger katalytischer Wandler bezeichnet, der mit dem Auslaß des stromaufwärtigen katalytischen Wandlers 6 verbunden ist, jedoch mittels einer Abgasleitung 10 separiert ist und einen stromabwärtigen Katalysator 11 enthält. Der stromabwärtige katalytische Wandler 6 ist in der Nähe des Auslasses des Abgaskrümmers 4 vorgesehen, um ein Hochtemperaturabgas aufzunehmen, wobei andererseits der stromabwärtige katalytische Wandler 9 unter dem Boden des Fahrzeugkörpers vorgesehen ist, um Niedertemperaturabgas aufzunehmen.

Der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor erzeugt ein Ausgabesignal für die Anzeige eines mageren oder fetten Luft-Kraftstoff-Verhältnisses, wobei das Ausgabesignal die Eingabe zu einer Steuervorrichtung 12 eingegeben wird. Die Steuervorrichtung 12 steuert basierend auf einem Ausgabesignal die Kraftstoffeinspritzung von dem Kraftstoffeinspritzventil 3. Wenn der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor eine Ausgabesignalanzeige erzeugt, die ein mageres Luft-Kraftstoff-Verhältnis anzeigt, so steigt die Kraftstoffeinspritzung langsam, und wenn der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor eine Ausgabesignalanzeige erzeugt, die ein fettes Luft-Kraftstoff-Verhältnis anzeigt, so fällt die Kraftstoffeinspritzung langsam. Das Luft-Kraftstoff-Verhältnis ändert sich alternierend und mehrmals über das theoretische Luft-Kraftstoff-Verhältnis hinweg von mager zu fett und von fett zu mager, so daß das Luft-Kraftstoff-Verhältnis in der Nähe des theoretischen Luft-Kraftstoff-Verhältnisses aufrechterhalten wird.

Im Ausführungsbeispiel aus Fig. 4 sind sowohl der stromaufwärtige Katalysator 8 als auch der stromabwärtige Katalysator 11 aus einem monolithischen Katalysator gebildet, wobei der stromaufwärtige Katalysator 8 eine geringere Kapazität als der stromabwärtige Katalysator 11 hat. Der stromaufwärtige Katalysator 8 hat den Einstromendabschnitt 8a und einen verbleibenden Katalysatorabschnitt 8b, der stromabwärts von dem Einstromendabschnitt 8a vorgesehen ist, wobei beide Abschnitte unterschiedliche Katalysatoren enthalten. Der am Einstromendabschnitt 8a getragene Katalysator enthält einen Oxidationskatalysator, wobei der Katalysatorträger des verbleibenden Katalysatorabschnittes 8b einen Oxidations-Reduktionskatalysator enthält, nämlich einen Dreiwegekatalysator.

Im in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel wird Palladium Pd, welches in Radialrichtung und Axialrichtung

gleichmäßig verteilt ist, auf dem Katalysatorträger am Einlaßendabschnitt 8a getragen, wobei Platin Pt und Rhodium Rh in Radialrichtung und Axialrichtung gleichmäßig verteilt auf dem Katalysatorträger des verbleibenden Katalysatorabschnittes 8b getragen werden. Weder Platin Pt noch Rhodium Rh werden an dem Einströmendabschnitt 8a auf dem Katalysatorträger getragen, wobei auf den Katalysatorträger am verbleibenden Katalysatorabschnitt kein Palladium Pt getragen wird. Im in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel wird kein Zerkium Ce auf dem Katalysatorträger des Einströmendabschnittes 8a oder auf dem Katalysatorträger des verbleibenden Katalysatorabschnittes 8b getragen. Bei dem in der Fig. gezeigten Ausführungsbeispiel kann Zerkium Ce lediglich bei dem verbleibenden Katalysatorabschnitt auf dem Katalysatorträger getragen werden. Hinsichtlich einer leichten Herstellung ist es jedoch vorzuziehen, daß kein Zerkium auf dem Katalysatorträger in dem stromaufwärtigen Katalysator 8 getragen wird.

Andererseits hat der stromabwärtige Katalysator 11 einen Dreiwegekatalysator. Auf dem Katalysatorträger des stromabwärtigen Katalysators 11, werden Platin Pt und Rhodium Rh getragen, die Oxidations-/Reduktionskatalysatoren sind und eine starke Reduktionskapazität für  $\text{NO}_x$  aufweisen. Ferner wird auf dem stromabwärtigen Katalysator 11 Zerkium Ce getragen, um die Oxidations-/Reduktionsfähigkeit zu steigern.

Während des Motorlaufs wird das Luft-Kraftstoff-Verhältnis alternierend zwischen mager und fett verstellt, und zwar basierend auf einem von dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor 5 erzeugten Ausgabesignal, und wird folglich das Luft-Kraftstoff-Verhältnis in der Nähe des theoretischen Luft-Kraftstoff-Verhältnisses aufrechterhalten. Die im Abgas enthaltene große Menge von unverbranntem HC und die geringe Menge von unverbranntem CO wird mit Hilfe des Palladiums Pd oxidiert, das auf dem Katalysatorträger des Einströmendabschnittes 8a des stromaufwärtigen Katalysators 8 getragen wird. Nach Vorbeschreibung wird Zerkium Ce auf dem Katalysatorträger an dem Einströmendabschnitt 8a getragen, so daß die Sauerstoffkonzentration des in den Einströmendabschnitt 8a strömenden Abgases übermäßig groß sein kann. Folglich reagiert Palladium Pd zu stabilem Palladiumoxid  $\text{PdO}$ , jedoch wird das Palladium Pd nicht lange in dem metallischen Zustand gehalten. Dies verhindert, daß Palladium-Partikel wachsen, so daß das Palladium nicht abgenutzt wird.

Nach Vorbeschreibung wird Platin Pt und Rhodium Rh nicht auf dem Katalysatorträger am Einströmendabschnitt 8a getragen. Daher besteht hinsichtlich der Platinabnutzung an dem Einströmendabschnitt 8a kein Problem.

Das durch den Einströmendabschnitt 8a strömende Abgas tritt in den verbleibenden Katalysatorabschnitt 8b ein, in welchem die Oxidation von CO und die Reduktion von  $\text{NO}_x$  fortschreitet. Die Temperatur des in den verbleibenden Katalysatorabschnitt 8b strömenden Abgases ist hoch. Wenn daher der Sauerstoffanteil im Abgas hoch ist, reagiert Platin Pt zu Platinoxid  $\text{PtO}$ , wodurch sich ein Partikelwachstum ergibt. Jedoch wird Sauerstoff in der Abgasleitung durch eine Oxidationsreaktion mit Hilfe von Palladium Pd im Einströmendabschnitt 8a verbraucht und strömt lediglich eine reduzierte Sauerstoffmenge in der Abgasleitung in den verbleibenden Abschnitt 8b, wobei folglich Platin Pt nicht zu Platinoxid  $\text{PtO}_2$  reagiert und hinsichtlich des Partikelwachstums von Platin Pt kein Problem besteht. Daher wird Platin Pt nicht abgenutzt.

Anschließend strömt das Abgas in den stromabwärtigen Katalysator 11 und wird oxidiert sowie das  $\text{NO}_x$  reduziert. Wenn das Abgas in den stromabwärtigen Katalysator 11 eintritt, wird die Temperatur des Abgases gesenkt und die Sauerstoffkonzentration im in dem stromabwärtigen Katalysator 11 eintretenden Abgas verringert. Daher besteht hinsichtlich des Partikelwachstums aufgrund der Reaktion von Platin Pt zu Platinoxid  $\text{PtO}_2$  kein Problem.

Andererseits strömt heißes Abgas in den stromaufwärtigen Katalysator 8, und zwar unmittelbar nach der Zündung des Motors, da der stromaufwärtige Katalysator in der Nähe des Auslasses des Abgaskrümmers 4 vorgesehen ist und das heiße Abgas hilft, den stromaufwärtigen Katalysator zu aktivieren. Der aktivierte stromaufwärtige Katalysator 8 initiiert eine Oxidationsreaktion in dem Einströmendabschnitt 8a, wobei die Reaktionswärme aufgrund der Oxidationsreaktion sofort den Katalysator in dem verbleibenden Katalysatorabschnitt 8b und dem stromabwärtigen Katalysator 11 aktiviert.

Fig. 5 beschreibt die Beziehung zwischen dem Palladiumanteil Q und der Temperatur T des stromaufwärtigen Katalysators 8, sofern die Entfernung von unverbranntem HC 50% erreicht, und zwar mit Hilfe des auf den Katalysatorträgers am Einströmendabschnitt 8a des stromaufwärtigen Katalysators 8 getragenen Palladiums Pd. Der Palladiumanteil Q ist durch die Menge in Gramm pro Liter Verdrängung (g/L) für einen Einzylindermotor repräsentiert. Die niedrigere Temperatur T des stromaufwärtigen Katalysators 8 in Fig. 5 bedeutet die schlagartige Entfernung des unverbrannten HC nach der Zündung des Motors. Daher ist eine niedrigere Temperatur des stromaufwärtigen Katalysators 8 eher vorzuziehen. Im erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel ist der Palladiumanteil 1,0 g oder mehr pro Liter Verdrängung für einen Einzylindermotor.

Im in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel beträgt das auf dem Katalysatorträger des stromaufwärtigen Katalysators 8 getragene Platin Pt 1,5 g pro einem Liter Katalysator, wobei der Rhodiumanteil, der auf dem Katalysatorträger des stromaufwärtigen Katalysators 8 getragen wird, bei etwa 0,3 g pro einem Liter Katalysator liegt. Der Platinanteil und der Rhodiumanteil, der auf dem Katalysatorträger des stromabwärtigen Katalysators 11 getragen wird, liegt bei etwa 1,0 g und 0,2 g pro einem Liter Katalysator, wobei der auf dem Katalysatorträger des stromabwärtigen Katalysators 11 getragene Zerkiumanteil bei 0,3 bis 0,45 Mol pro einem Liter Katalysator liegt.

Fig. 6 zeigt die Anwendung der Abgasemissionssteuervorrichtung der vorliegenden Erfindung bei einem V-Motor. In dieser Figur sind die Strukturelemente gemäß den entsprechenden Strukturelementen aus Fig. 4 bezeichnet. Im in Fig. 6 gezeigten Ausführungsbeispiel sind die Abgaskrümmen 4 jeweils mit jedem Anschluß 12, 13 des Motorblocks verbunden, wobei jeder Krümmer 4 separat mit stromaufwärtigen katalytischen Wandlern 6 verbunden sind, und zwar mit dazwischenliegenden Abgasrohren 7. In jedem stromaufwärtigen Wandler 6 ist jeweils ein stromaufwärtiger Katalysator 8, ähnlich dem in Fig. 4 gezeigten stromaufwärtigen Katalysator 8, vorgesehen. Jeder stromaufwärtige katalytische Wandler 6 ist mit einem gemeinsamen Abgasrohr 10 mit dazwischenliegenden Abgasrohren 10a und 10b verbunden, wobei das Abgasrohr 10 mit einem stromabwärtigen katalytischen Wandler 9 verbunden ist. Im stromabwärtigen Wandler 9 ist ähnlich dem stromab-

wärtigen Katalysator 11 aus Fig. 4 ein stromabwärtiger Katalysator 11 vorgesehen.

Ein auf dem Katalysatorträger getragener Katalysator zur Steuerung der Abgasemission ist in der Abgasleitung eines Verbrennungsmotors vorgesehen, wobei der Katalysator mit einem ersten Katalysatorabschnitt aufgebaut ist, der den Einströmendabschnitt des Katalysators einnimmt, und einem zweiten Katalysatorabschnitt aufgebaut ist, der den Ausströmabschnitt des Katalysators einnimmt, der nach dem ersten Katalysatorabschnitt vorgesehen ist, wobei der erste Katalysatorabschnitt Palladium enthält und der zweite Katalysatorabschnitt Platin und Rhodium enthält und zumindest der erste Katalysatorabschnitt kein Zerkium enthält. Ein stromabwärtiger Katalysator mit einem Dreiwegekatalysator mit Zerkium ist zusätzlich stromabwärts von dem Katalysator zur Steuerung der Abgasemission vorgesehen. Durch Strukturierung des Katalysators für die Steuerung der Abgasemission nach Vorbeschreibung wird die Abnutzung von auf dem Katalysatorträger getragenen Platin und Palladium verhindert und die Effizienz der Abgasemissionssteuerung signifikant gesteigert.

#### Patentansprüche

1. Abgasemissionssteuervorrichtung für Verbrennungsmotoren, die derart strukturiert sind, daß sie das Luft-Kraftstoff-Verhältnis etwa bei einem theoretischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis halten, welches auf einem von einem in einer Abgasleitung (7) enthaltenen Luft-Kraftstoff-Verhältnis erzeugten Ausgabesignal basiert, welche Abgasemissionssteuervorrichtung einen Katalysator (8) zur Steuerung der Abgasemission hat, der in der Abgasleitung (7) auf einem Katalysatorträger getragen wird, wobei der Katalysator (8) aus einem ersten Katalysatorabschnitt (8a) aufgebaut ist, der den Einströmendabschnitt des Katalysators (8) einnimmt, und einem nach dem ersten Katalysatorabschnitt (8a) vorgesehenen zweiten Katalysatorabschnitt (8a) aufgebaut ist, der den Ausströmabschnitt des Katalysators (8) einnimmt, wobei im ersten Katalysatorabschnitt (8a) Palladium enthalten ist und im zweiten Katalysatorabschnitt (8b) Platin und Rhodium enthalten sind, wobei zumindest im ersten Katalysatorabschnitt (8a) kein Zerkium enthalten ist.
2. Abgasemissionssteuervorrichtung nach Anspruch 1 zur Steuerung der Abgasemission in einem gesamten Bereich der ersten und zweiten Katalysatorabschnitte (8a, 8b), wobei kein Zerkium in dem Katalysator (8) enthalten ist.
3. Abgasemissionssteuervorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator (8) für die Steuerung von Abgasemissionen in der Nähe eines Abgaskrümmers (4) des Verbrennungsmotors (1) vorgesehen ist.
4. Abgasemissionssteuervorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei ein auf einem Katalysatorträger getragenes Zerkium enthaltender Dreiwegekatalysator (11) zur Steuerung von Abgasemissionen stromabwärts von dem Katalysator (8) vorgesehen ist, und zwar zur Steuerung der Abgasemission zusätzlich zu dem Katalysator (8) zur Steuerung der Abgasemission.
5. Abgasemissionssteuervorrichtung nach Anspruch 4, wobei der Katalysator (11) zur Steuerung

der Abgasemissionen mittels einer dazwischenliegenden Abgasleitung (10) mit dem Katalysator (8) zur Steuerung von Abgasemissionen verbunden ist.

6. Abgasemissionssteuervorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, wobei der Dreiwegekatalysator (11) zur Steuerung von Abgasemissionen auf dem Katalysatorträger getragenes Platin, Rhodium und Zerkium enthält.

7. Abgasemissionssteuervorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei der Dreiwegekatalysator (11) zur Steuerung von Abgasemissionen unter dem Karosserieboden eines mit dem Verbrennungsmotor (1) ausgestatteten Fahrzeugs vorgesehen ist.

8. Abgasemissionssteuervorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Menge des auf dem Katalysatorträger im ersten Katalysatorabschnitt (8a) getragenen Palladiums 1,0 g oder mehr pro Liter Verdrängung für einen Einzylindermotor beträgt.

9. Abgasemissionssteuervorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor stromaufwärts des Katalysators (8) für die Steuerung der Abgasemission in der Abgasleitung (7) vorgesehen ist.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

Fig.1

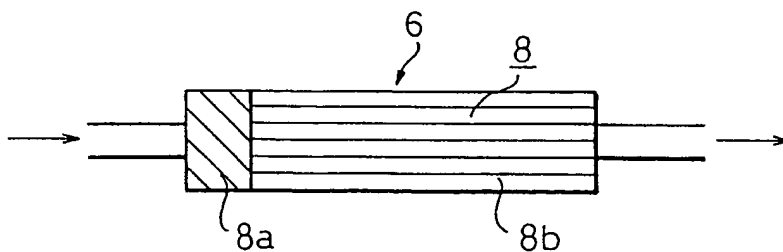


Fig. 2

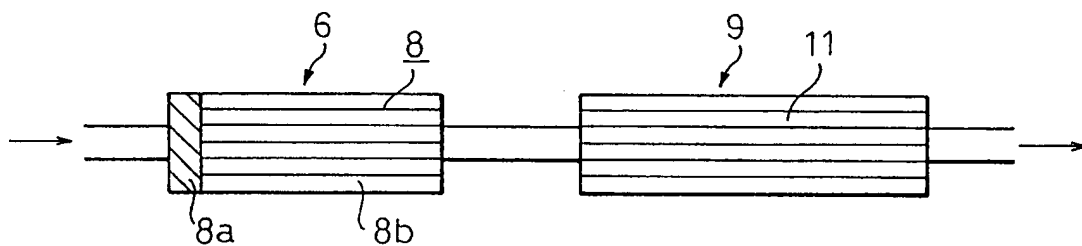


Fig. 3

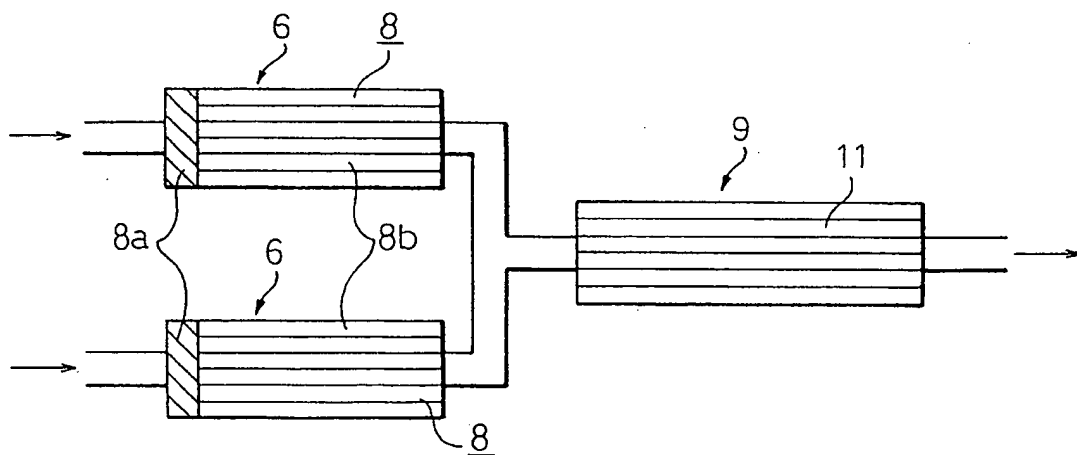




Fig.4

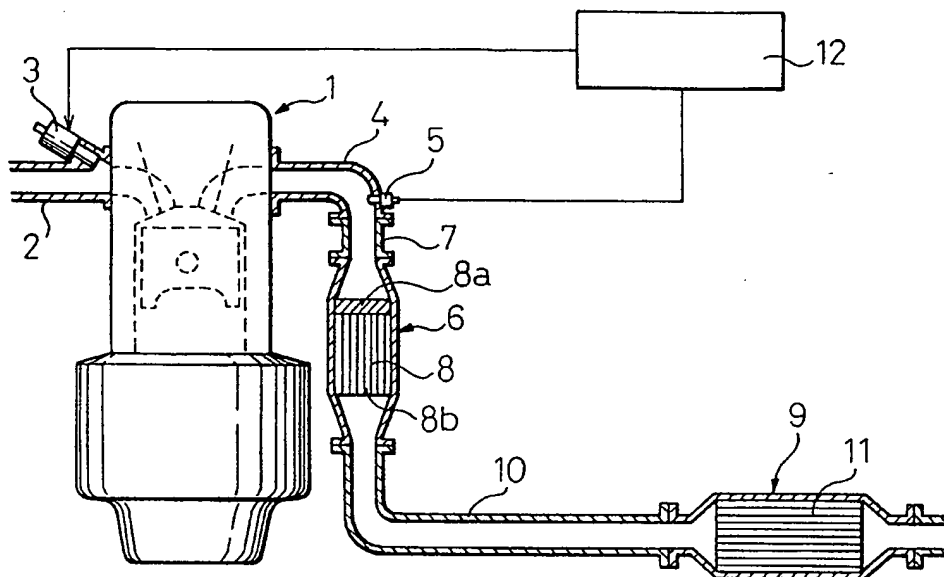


Fig.5

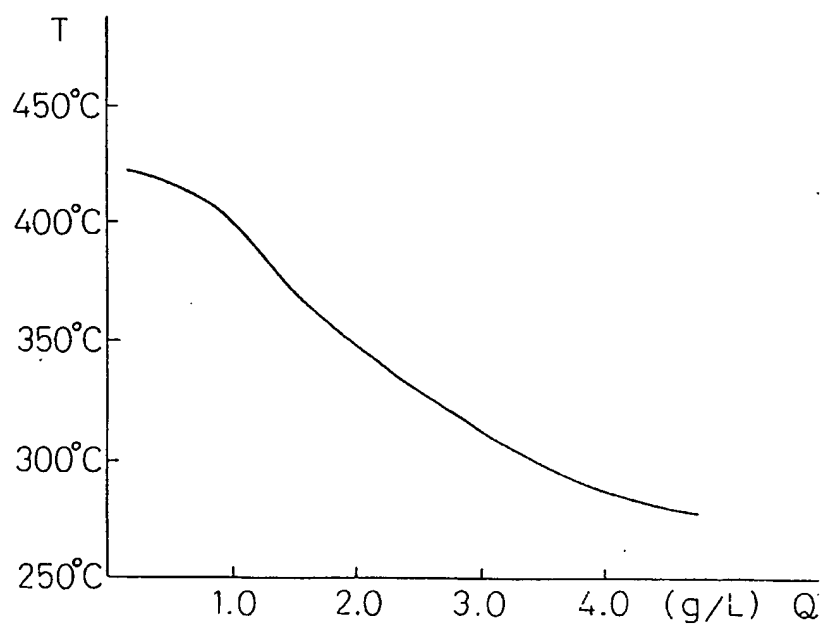


Fig.6

